

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 81810047.1

⑤① Int. Cl.³: **C 08 K 3/34**

⑲ Anmeldetag: 16.02.81

③① Priorität: 21.02.80 DE 3006440
15.07.80 CH 5414/80

⑦① Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Patentabteilung Postfach,
CH-4002 Basel (CH)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.10.81
Patentblatt 81/42

⑦② Erfinder: Munk, Kurt, Dr., Mittenzerstrasse 28,
D-7889 Grenzach (DE)
Erfinder: Skudelny, Dieter, Winandswiese 32,
D-5020 Frechen (DE)
Erfinder: Rauth, Gerhard, Dr., Kurze Strasse 21,
D-5000 Köln 40 (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL
SE

⑤④ Mischung mit suspendiertem Füllstoff und Verwendung von synthetischem kristallinem Calciumsilikat.

⑤⑦ Synthetische kristalline Calciumsilikate mit einem hohen Längen-/Breitenverhältnis und einer Breitenabmessung von weniger als 1 μ m eignen sich hervorragend zur Verhinderung der Sedimentation von feinteiligen Füllstoffen in flüssigen Substanzen. Bei höheren Füllstoffgehalten werden durch den Zusatz dieser Silikate rieselfähige trockene Gemische erhalten.

EP 0 038 292 A2

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

3-12962/QWF/1+2

Mischung mit suspendiertem Füllstoff und Verwendung von syntheti-
schem kristallinem Calciumsilikat

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mischung aus einer flüssigen Substanz mit einem suspendierten feinteiligen mineralischen Füllstoff, die ein kristallines synthetisches Calciumsilikat enthält und die Verwendung eines solchen Calciumsilikates als sedimentationsverhinderndes Mittel oder zur Herstellung von trockenen und rieselfähigen Mischungen (festen Suspensionen).

Als Füllstoff in Epoxyd- und Polyestergiessharzen, als Füllstoff in Pressmassen und Dichtungsmassen sowie in streich- und giessfähigen Beschichtungen auf der Basis von Epoxyd-, Polyester- und Polyurethanharzen sind unter anderen auch Quarzmehle und Asbest bekannt. Bisher war es üblich, die Füllstoffe vor der Verarbeitung den Kunststoffansätzen beizumischen. Die mit der Verarbeitung von z.B. Quarzmehlen und Asbest verbundenen Sicherheitsauflagen der Gewerbeaufsichtsbehörden wegen der Silikosegefahr sind aber inzwischen so einschneidend, dass kleinere Hersteller von Kunststoffartikeln sie unter Erhaltung ihrer wirtschaftlichen Konkurrenzfähigkeit nicht mehr erfüllen können.

Die Hersteller der Kunststoffe gehen daher dazu über, die Kunststoffansätze bereits mit Füllstoff versehen zu liefern, um den Verarbeitern das Problem der Handhabung von Füllstoffen zu ersparen. Dies trifft besonders für mit Quarzmehl versehene Epoxydharzansätze zu.

Hierbei tritt jedoch das Problem auf, dass die Füllstoffe bei längerem Stehen der Ansätze sedimentieren und in den Behältern einen na-

hezu harten, praktisch nicht mehr aufzulösenden und mit vertretbarem Aufwand nicht mehr gleichmässig in der Kunststoffmasse zu verteilenden Bodensatz bilden.

Entsprechende Probleme treten aber nicht nur bei Mischungen auf der Basis von fliessfähigen Kunststoffen auf, sondern auch bei anorganischen Suspensionen, z.B. bei in Wasserglas suspendierten Calcit.

Es ist bereits bekannt, in derartigen Fällen sogenannte Sedimentationsverhinderer zuzusetzen. d.h. Stoffe, die das Absetzen der suspendierten Stoffe verlangsamen oder verhindern und dabei gleichzeitig die bei der mechanischen Verarbeitung in Erscheinung tretenden Viskosität der Mischung nicht wesentlich erhöhen.

Derartige Sedimentationsverhinderer sind zum Teil rein chemischer Natur und werden der Mischung in flüssiger Form zugesetzt, wie es beispielsweise bei aus der DE-PS 2 546 810 für einen solchen Zweck bekannten Betainen der Fall ist.

Es sind aber auch bereits Sedimentationsverhinderer in fester Form bekannt, die auch gegenüber dem fliessfähigen Trägermittel der Suspension im wesentlichen inert sind. So wird z.B. für solche Zwecke Asbest verwendet, der eine feinfaserige Kristallitstruktur aufweist und vorwiegend auf mechanische Weise seine sedimentationsverhindernde Wirkung ausübt.

Asbest indessen ist ein Material, dessen gesundheitsschädigende Wirkung in letzter Zeit besonders stark diskutiert wird und bei dem die Tendenz dahin geht, es in allen Anwendungsbereichen und -formen durch andere Stoffe zu ersetzen. Dies ist ferner wünschenswert, weil die sedimentationsverhindernde Wirkung von Asbest (wie z.B. das Handelsprodukt Sylodex 24) in der zeitlichen Dauer als zu niedrig angesehen wird und die Bildung von Bodensatz in vorgefüllten Mischungen bis zur Anwendung beim Verbraucher nicht verhindert

werden kann.

Mit der wirksamen Verhinderung der Sedimentation wird auch eine bessere Entnahme gefüllter und fliessfähiger Systeme, wie polymerisierbare Kunstharze, Reaktivkomponenten für Kunststoffe und flüssige Kunststoffzusätze, aus ihren Gebinden erzielt.

Eine rückstandslose Entnahme ist jedoch praktisch nicht möglich, sondern die Gebinde müssen für eine Wiederverwendung mit Lösungsmitteln oder mechanisch gereinigt werden, was in manchen Fällen unwirtschaftlich und umweltbelastend sein kann. Es ist nun äusserst wünschenswert, das ungelöste Problem einer praktisch vollständigen Entnahme flüssiger gefüllter Komponenten bzw. Materialien für die Kunststoffherstellung und -verarbeitung zu beseitigen.

Es ist Aufgabe vorliegender Erfindung, einen asbestfreien Sedimentationsverhinderer mit besserer Langzeitwirkung anzugeben, mit dem auch das Problem der rückstandsfreien Entnahme aus Gebinden gelöst wird.

Gegenstand ist eine Mischung auf Basis eines flüssigen Stoffes mit einem mineralischen feinteiligen suspendierten Füllstoff, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie zusätzlich ein kristallisiertes synthetisches Calciumsilikat verschiedener Hydratationsstufen mit einem hohen Längen-/Breitenverhältnis sowie mit einer Breitenabmessung unter 1 μm enthält.

Bevorzugt enthält die Mischung

- a) 12,5 bis 90, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-% des flüssigen Stoffes,
 - b) 87,5 bis 10, vorzugsweise 80 bis 10 Gew.-% des Füllstoffes
- und

c) 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Mischung aus a) und b), des synthetischen kristallinen Calciumsilikates.

Der flüssige Stoff ist bevorzugt ein polymerisierbares Kunstharz, eine flüssige Reaktionskomponente für einen Kunststoff oder ein flüssiger Kunststoffzusatz.

Als flüssige Kunstharze kommen z.B. solche in Frage, die unter Einwirkung von Licht, Wärme und/oder Katalysatoren während der Verarbeitung zu duroplastischen Endprodukten polymerisiert werden können. Es handelt sich im wesentlichen um selbstvernetzbar Kunstharze, die im allgemeinen Vorpolymerisate oder Voraddukte sind.

Beispiele für selbstvernetzbar Kunstharze sind:

Phenoplaste aus Aldehyden und gegebenenfalls alkylierten Phenolen, die im basischen Medium hergestellt werden, Aminoplaste wie z.B. Harnstoffformaldehydharze oder Melaminformaldehydharze, Alkydharze und ölmodifizierte Alkydharze, ungesättigte Polyester, besonders auf der Basis von Maleinsäure, Epoxidharze, besonders auf Bisphenol-A-Basis, Polyurethane, ungesättigte Polyimide, besonders auf Basis gegebenenfalls C-alkylierter Bismaleinimide, sowie Polysilicone.

Als Epoxidharze kommen vor allem solche mit durchschnittlich mehr als einer an ein Heteroatom (z.B. Schwefel, vorzugsweise Sauerstoff oder Stickstoff) gebundenen Glycidylgruppe, β -Methylglycidylgruppe oder 2,3-Epoxycyclopentylgruppe in Frage; genannt seien insbesondere Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-äther; Di- bzw. Polyglycidyläther von mehrwertigen aliphatischen Alkoholen, wie 1,4-Butandiol, oder Polyalkylenglykolen, wie Polypropylenglykole; Di- oder Polyglycidyläther von cycloaliphatischen Polyolen, wie 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan; Di- bzw. Polyglycidyläther von mehrwertigen Phenolen, wie Resorcin, Bis-(p-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan (=Diomethan), 2,2-Bis-(4'-hydroxy-3',5'-dibromphenyl)-propan, 1,1,2,2-Tetrakis-(p-hydroxyphenyl)-äthan, oder

von unter sauren Bedingungen erhaltenen Kondensationsprodukten von Phenolen mit Formaldehyd wie Phenol-Novolake und Kresol-Novolake; Di- bzw. Poly-(β -methylglycidyl)-äther der oben angeführten mehrwertigen Alkohole oder mehrwertigen Phenole; Polyglycidylester von mehrwertigen Carbonsäuren, wie Phthalsäure, Terephthalsäure, Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure und Hexahydrophthalsäure; N-Glycidylderivate von Aminen, Amiden und heterocyclischen Stickstoffbasen, wie N,N-Diglycidylanilin, N,N-Diglycidyltoluidin, N,N,N',N'-Tetraglycidyl-bis-(p-aminophenyl)-methan: Triglycidyl-isocyanurat; N,N'-Diglycidyl-äthylenharnstoff; N,N'-Diglycidyl-5,5-dimethylhydantoin, N,N'-Diglycidyl-5-isopropyl-hydantoin; N,N'-Diglycidyl-5,5-dimethyl-6-isopropyl-5,6-dihydro-uracil.

Ferner sind auch flüssige vorreagierte Addukte solcher Epoxidharze mit Härtern für Epoxidharze geeignet.

Die Kunstharze mit funktionellen Gruppen können auch reaktive Bestandteile eines Kunststoffes sein und mit geeigneten Härtern vernetzt oder mit geeigneten Comonomeren modifiziert werden. Ferner kann es sich bei der flüssigen Reaktionskomponente um Monomere für die Polymerherstellung handeln, z.B. um Polyepoxidverbindungen, Polyisocyanate und äthylenische ungesättigte Verbindungen.

Als Härter für Epoxidharze kommen saure oder basische Verbindungen in Frage. Als geeignete Härter seien z.B. genannt: Amine oder Amide, wie aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische, primäre, sekundäre und tertiäre Amine, z.B. Monoäthanolamin, Äthyldiamin, Hexamethyldiamin, Trimethylhexamethyldiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin, N,N-Dimethylpropylen-diamin-1,3, N,N-Diäthylpropyldiamin-1,3, 2,2-Bis-(4'-aminocyclohexyl)-propan, 3,5,5-Trimethyl-3-(aminomethyl)-cyclohexylamin ("Isophorondiamin"), Mannichbasen, wie 2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol; m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, Bis-(4-aminophenyl)-

methan, Bis-(4-aminophenyl)-sulfon, m-Xylylendiamin; Addukte von Acrylnitril oder Monoepoxiden, wie Äthylenoxid oder Propylenoxid, an Polyalkylenpolyamine, wie Diäthylentriamin oder Triäthylentetramin; Addukte aus Polyaminen, wie Diäthylentriamin oder Triäthylentetramin, im Ueberschuss und Polyepoxiden, wie Diomethanpolyglycidyläthern; Ketimine, z.B. aus Aceton oder Methylketon und Bis-(p-aminophenyl)-methan; Addukte aus Monophenolen oder Polyphenolen und Polyamiden; Polyamide, insbesondere solche aus aliphatischen Polyaminen, wie Diäthylentriamin oder Triäthylentetramin, und di- oder trimerisierten ungesättigten Fettsäuren, wie dimerisierte Leinölfettsäure (VERSAMID); polymere Polysulfide (THIO-KOL); Dicyandiamid, Anilin-Formaldehydharze; mehrwertige Phenole, z.B. Resorcin, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan oder Phenol-Formaldehyd-Harze; Bortrifluorid und seine Komplexe mit organischen Verbindungen, wie BF_3 -Äther-Komplexe und BF_3 -Amin-Komplexe, z.B. BF_3 -Monoäthylamin-Komplex; Acetoacetanilid- BF_3 -Komplex; Phosphorsäure; Triphenylphosphit; mehrbasische Carbonsäuren und ihre Anhydride, z.B. Phthalsäureanhydrid, Δ^4 -Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, 4-Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, 3,6-Endomethylen- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid, 4-Methyl-3,6-endomethylen- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid (=Methylnadicanhydrid), 3,4,5,6,7-Hexachlor-3,6-endomethylen- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Adipinsäureanhydrid, Trimethyladipinsäureanhydrid, Azelainsäureanhydrid, Sebacinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Decenylbernsteinsäureanhydrid; Pyromellitsäuredianhydrid oder Gemische solcher Anhydride.

Geeignete Härter für Polyisocyanate sind z.B. flüssige, verzweigte Polyester, lineare Polyester, Polyacetale, Polyäther und Polythioäther.

Geeignete Comonomere z.B. für ungesättigte Polyimide sind z.B. äthylenisch ungesättigte Verbindungen wie Styrol, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester.

Beispiele für flüssige Kunststoffzusätze sind Polymerisationsbeschleuniger, -katalysatoren oder -initiatoren, reaktive Verdünner, Stabilisatoren gegen den licht- oder wärmeinduzierten Abbau, Weichmacher, Antioxidantien, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel wie Fließ- oder Entformungsmittel.

Beispiele für Beschleuniger für Epoxidharze sind z.B. tertiäre Amine, deren Salze oder quaternäre Ammoniumverbindungen, z.B. 2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)phenol, Benzyldimethylamin, 2-Aethyl-4-methylimidazol, Triamylammoniumphenolat; oder Alkalimetallalkoholate, wie z.B. Natriumhexantriolat, Mono- oder Polyphenole wie Phenol oder Diomethan oder Salicylsäure.

Als mineralischer Füllstoff kommt in Frage: Glas, Quarz, Tonminerale, Feldspate, Silicate, Carbonate, Gesteinsmehle, Tonerde bzw. Tonerdehydrate, Oxide, Kohlenstoff, Carbide oder Sulfate, wobei es sich um synthetische oder natürliche Materialien handeln kann. Beispiele sind: Quarzpulver, Glimmer, Talkum, Asbest, Schiefermehl, Kaolin, Wollastonit, Kreidepulver, Dolomit, Magnesiumcarbonat, Gips, Schwerspat, Aluminiumoxid, Bentone, Kieselsäureaerogel, Lithopone, Titandioxid, Russ, Graphit, Metalloxide, Glaspulver, Glaskugeln, Glasfasern, Zinksulfid, Siliciumcarbid, Cristoballit oder eine Mischung von Füllstoffen. Bevorzugt ist Quarzmehl.

Die Füllstoffe können faserförmig bis körnig oder pulverförmig sein und sie können mit Haftvermittlern behandelt sein, die die Bindung des Polymers an die Füllstoffpartikel fördern. Bevorzugt sind feinteilige Füllstoffe, auch solche mit hoher Oberflächenaktivität.

Das kristalline synthetische Calciumsilikat mit verschiedenen Hydratationsstufen weist Partikel mit länglicher Form auf und kann stäbchen- bis nadelförmig oder faserförmig sein. Die Breitenabmessung liegt unter $1\text{ }\mu\text{m}$ und die innere Oberfläche kann bis ca. $100\text{ m}^2/\text{g}$

sein. Das Längen/Breitenverhältnis kann z.B. im Bereich von 10:1 bis 200:1 liegen. Die Herstellungsmethoden derartiger synthetischer Calciumsilikate sind bekannt und werden im technischen Massstab durchgeführt. Es handelt sich um Hydrothermalreaktionen, bei denen Kalk und Quarzsand mit Wasser unter Druck bei höheren Temperaturen umgesetzt werden, wobei die Mengenverhältnisse gemäss dem gewünschten Endprodukt variiert werden können und verschiedene Hydratationsstufen erzielt werden.

Als besonders wertvoll hat sich nadelförmig kristallisierendes Xonotlit der Formel $\text{Ca}_6[(\text{OH})_2/\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ erwiesen. Ferner ist bandförmig kristallisiertes Calciumsilikat mit einem Längen-/Breitenverhältnis von 100:1 bis 50:1 bevorzugt.

Ein solches Material, das sich in Versuchen bewährt hat, weist z.B. eine Kristallitgrössenverteilung auf, deren Maxima hinsichtlich der Länge bei 0,6 My, hinsichtlich der Breite bei 0,25 My und hinsichtlich der Dicke bei 0,01 My liegen. Dieses Material bietet im Rasterelektronenmikroskop etwa den Anblick von geraden oder leicht gebogenen Bandnudeln.

Es wurde gefunden, dass die beschriebenen Calciumsilikate eine überraschend gute Wirkung als Sedimentationsverhinderer in fließfähigen Mischungen, besonders Kunststoffansätzen aufweisen.

Das Calciumsilikat muss nur in relativ geringen Mengen zugegeben werden, um ein Sedimentieren der Füllstoffe wirksam zu verhindern.

Die Zugabemenge kann sich hierbei nach der Art des Füllstoffes richten.

Die Partikel erfahren in dem fließfähigen Material der Suspension einen guten Auftrieb und neigen nicht leicht zum Absinken. Die verhältnismässig grosse Länge führt zu einer Verfilzung, die ebenfalls dem Absinken entgegenwirkt und ausserdem die vorhandenen Füll-

stoffpartikel am Absinken hindert.

Die erfindungsgemässe Verwendung der Calciumsilikate ergibt eine Art Thioxotropieeffekt, insofern dem Sedimentieren der Füllstoffartikel quasi eine hohe Viskosität, d.h. ein hoher Absinkwiderstand entgegengesetzt wird, dennoch aber die beim mechanischen Verarbeiten in Erscheinung tretende Viskosität nicht wesentlich erhöht ist.

Die erfindungsgemässe Mischung kann demnach fliessfähig sein. Bei einem höheren Füllstoffgehalt beobachtet man auch eine gelartige Konsistenz. In solchen Fällen empfiehlt sich vor der Verarbeitung ein Erwärmen, um wieder ein fliessfähiges System zu erhalten.

Bei dieser Ausführungsform der Erfindung enthalten die fliessfähigen Mischungen bevorzugt 10 - 60, besonders 10 - 50 Gew.-% an Füllstoffen und das beschriebene Calciumsilicat bevorzugt in Mengen von 0,1 - 10 Gew.-%, besonders 0,5 - 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.

Eine wichtige Voraussetzung für die sedimentationsverhindernde Wirksamkeit des Materials in einer Mischung ist die möglichst homogene Einmischung in die anderen Komponenten, was durch inniges Vermischen der Komponenten in hierfür üblichen Rührkesseln erfolgen kann.

Eine verfahrensmässige Ausgestaltung besteht darin, dass das Calciumsilikat und der Füllstoff gemeinsam vermahlen und dann dem fliessfähigen Kunststoff zugegeben werden. Durch das gemeinsame Vermahlen tritt eine besonders innige Durchmischung der dem fliessfähigen Kunststoff zuzusetzenden Komponenten ein.

Da man die Höchstmenge der Füllstoffe allen Reaktionskomponenten eines Kunstharzes beimischen kann, können relativ hohe Mengen

an Füllstoffen einverleibt werden. Werden hohe Füllstoffmengen verwendet, kann die fliessfähige Mischung von weicher gelartiger Konsistenz sein. Vor der Verarbeitung empfiehlt sich dann ein Erwärmen oder ein Vermischen mit flüssigen Härtern.

Die erfindungsgemässen fliessfähigen Mischungen finden vorwiegend als Giess-, Streich- und Tränkharze Verwendung. Es handelt sich um gefüllte Systeme, die lagerstabil sind und wobei das Sedimentieren von Füllstoffen weitgehend unterdrückt ist, was grosse anwendungstechnische Vorteile mit sich bringt, da abgesetzte Füllstoffe oft so hart und schwer entfernbar sind, dass sie nicht mehr verarbeitet werden können.

Es wurde ferner überraschend gefunden, dass bei hohen Füllstoffgehalten durch die Einverleibung des beschriebenen Calciumsilikates trockene und rieselförmige Mischungen erhalten werden, was erhebliche anwendungstechnische Vorteile hat und das Problem der rückstandsfreien Entnahme aus Gebinden löst.

Bei dieser Ausführungsform der Erfindung enthält die Mischung bevorzugt

- a) 55 bis 10 Gew.-% eines flüssigen polymerisierbaren Kunstharzes, einer flüssigen Reaktionskomponente für einen Kunststoff oder eines flüssigen Kunststoffzusatzes,
- b) 45 bis 90 Gew.-% eines mineralischen Füllstoffes und
- c) 0,5 bis 10 vorzugsweise 1,2 bis 10 Gew.-% des synthetischen kristallinen Calciumsilikates.

Besonders enthält diese Mischung Komponente a) zu 45 bis 10, insbesondere 35 bis 15 Gew.-% und Komponente b) zu 55 bis 90, insbesondere 65 bis 85 Gew.-%.

Diese erfindungsgemässen Gemische können durch einfaches Vermischen

der Komponenten in hierfür bekannten technischen Einrichtungen wie Rührgefässen hergestellt werden. Zweckmässig werden alle Komponenten zusammengegeben und die Mischung solange gerührt, bis sie in ein festes, trockenes und rieselfähiges Material umgewandelt ist, das zumeist in Krümmel zerfällt. Es ist überraschend, dass bereits mit geringen Mengen von synthetischen Calciumsilikaten die flüssigen bis viskosen mit Füllstoffen versehenen Komponenten a) der erfindungsgemässen Mischung in ein trockenes Material umgewandelt werden können, was bezüglich der Handhabung und Verarbeitung grosse technische Vorteile besitzt.

Der Füllstoff kann vollständig in das Kunstharz oder einen reaktiven Bestandteil eingearbeitet werden, wobei eine gleichmässige Verteilung erhalten bleibt, da keine Entmischung durch Sedimentation mehr erfolgen kann. Rieselfähige Materialien sind viel leichter zu handhaben als viskose Flüssigkeiten. Sie können ohne Verwendung von Hilfsmitteln den Gebinden entnommen werden, wobei praktisch keine Rückstände in den Behältern verbleiben und wodurch Verluste und aufwendige Reinigungen vermieden werden. Ein weiterer Vorteil ist die hohe Lagerstabilität dieser erfindungsgemässen Mischungen und die Umwandlung von flüssigen Giessharzsystem in Pressharze, was eine Erweiterung des Anwendungsbereiches bedeutet. Mit den erfindungsgemässen Kunststoffzusätzen wird eine leichtere Einarbeitung und bessere Verteilung der Zusätze im Substrat erzielt. Trotz der geringen Zugabemenge an synthetischem Calciumsilikat werden überraschend bereits ausgeprägte bessere mechanische Eigenschaften, z.B. eine erhöhte Biegefestigkeit, in Formteilen aus gehärteten Harzen beobachtet.

Die erfindungsgemässen festen rieselfähigen Kunstharze können gegebenenfalls nach Zugabe üblicher Zusätze wie Härtingsbeschleuniger als Pressharze oder aber durch die Zugabe von Flüssigkomponenten wie z.B. reaktiven Verdünnern, bzw. durch Erwärmen verflüssigt oder durch die Zugabe schmelzbarer Komponenten als Giess- oder

Streichharze verwendet werden. Erfindungsgemässe Mischungen aus reaktiven Bestandteilen zur Herstellung von Kunststoffen, wie z.B. ein Epoxidharz/Härter-Gemisch, können ebenfalls als Press- und Klebmassen eingesetzt werden. Ferner ist es möglich, diese reaktiven Bestandteile mit flüssigen Reaktanden oder durch Erwärmen zu Giess- oder Streichharzen zu verflüssigen. Als weitere Anwendungsmöglichkeit ergibt sich, aus erfindungsgemässen reaktiven Bestandteilen zur Herstellung von Kunststoffen alleine oder in Kombination mit festen Reaktanden, wie Harz/Härter oder Harz/Härtungsbeschleuniger, relativ lagerstabile härtbare Kompositionen herzustellen. Die Möglichkeit von Grenzflächenreaktionen zwischen Harz- und Härterkomponente verhindern zwar eine unbegrenzte Lagerhaltung, aber die Lagerstabilität genügt, um Einkomponentensysteme an Verarbeiter zu liefern, was besonders vorteilhaft ist. Die erfindungsgemässen Mischungen können unter Druck verflüssigt und daher auch im Kaltpressverfahren verarbeitet werden.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist somit auch eine Mischung, welche fest rieselfähig und härtbar ist, worin die flüssige Reaktionskomponente, insbesondere ein Epoxidharz, ein Härter für die Reaktionskomponente, insbesondere für das Epoxidharz, und gegebenenfalls als weiterer Zusatz ein Härtungsbeschleuniger als feste trockene und rieselfähige Mischung gemäss der Ausführungsform der Erfindung vorliegen, oder mindestens eine dieser erfindungsgemäss verfestigten Reaktionskomponenten in Kombination mit einem feinteiligen festen Härter bzw. einer feinteiligen festen Reaktionskomponente, insbesondere einem Epoxidharz, enthalten sind. Das Calciumsilikat ist insbesondere Xonotlit in dieser Ausführungsform.

Mit der erfindungsgemässen Verwendung eines synthetischen kristallinen Calciumsilikates mit einer Breitenabmessung unter $1\text{ }\mu\text{m}$ und einem hohen Längen-/Breitenverhältnis wird überraschend das Problem der asbestfreien Sedimentationsverhinderung in gefüll-

ten flüssigen Substanzen und das Problem der rückstandsfreien Entnahme von Giessharzen mit nur einem Wirkstoff gelöst, was als besonders vorteilhaft anzusehen ist. Die sedimentationsverhindernde Wirkung ist zudem oft verbessert.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

Beispiel 1: Sedimentationsfreies gefülltes Epoxidharz mit 54,3 Gew.-% Füllstoffanteil.

100 Gew.-T. flüssiges Epoxidharz auf Basis von Bisphenol-A
60 Gew.-T. Quarzmehl
60 Gew.-T. Feinstquarzmehl und
1,5 Gew.-T. Xonotlit

werden mittels eines Rührers innig miteinander vermischt.

Die Mischung wird anschliessend 180 Tage bei Raumtemperatur gelagert, wobei sie in einen gelartigen Zustand übergeht. Es wird keine Sedimentation beobachtet. Nach Vermischen mit einem Anhydridhärter wird die Mischung in Formen gegossen und zu Formkörpern ausgehärtet.

Beispiel 2: Sedimentationsfreier, gefüllter Anhydridhärter mit 51,7 Gew.-% Füllstoffanteil.

140 Gew.-T. Phthalsäureanhydrid
100 Gew.-T. Quarzmehl
50 Gew.-T. Feinstquarzmehl
2 Gew.-T. Xonotlit

werden mittels eines Rührers innig vermischt.

Die viskose Mischung wird anschliessend während 180 Tagen bei

Raumtemperatur gelagert. In dieser Zeit wird keine Sedimentation beobachtet.

Beispiel 3: Sedimentationsfreies, gefülltes Epoxidharz mit 31 Gew.-% Füllstoff.

100 Gew.-T. flüssiges Epoxidharz auf Basis von Bisphenol-A

45 Gew.-T. Quarzmehl

3,6 Gew.-T. Flexibilisator

1 Gew.-T. Farbpaste

1,5 Gew.-T. Xonotlit

werden mittels eines Rührers innig vermischt, Nach Lagerung der fliessfähigen Mischung während 180 Tagen bei Raumtemperatur zeigt sich keine Sedimentation.

Beispiel 4: Sedimentationsfreier Anhydridhärter mit 13 Gew.-% Füllstoffgehalt.

100 Gew.-T. Phthalsäureanhydrid

15 Gew.-T. Aluminiumoxid

3 Gew.-T. Xonotlit

werden mittels eines Rührers innig vermischt. Die fliessfähige Mischung ist nach 100 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur praktisch frei von Sedimentationsrückständen.

Beispiel 5: Zur Beurteilung der Beeinflussung des Sedimentationsverhältnis einer Suspension mit 50 Gew.-% Füllstoff (Calcit) in flüssigem Epoxydharz auf Basis von Bisphenol A wurden Proben ohne weiteren Zusatzstoff und Proben mit steigenden Anteilen an bandförmig kristallisiertem Calciumhydrosilikat untersucht, welches eine Kristallitgrössenverteilung aufwies, deren Maxima aus raster-

elektronenmikroskopischen Aufnahme hinsichtlich der Länge bei etwa 0,6 μm , hinsichtlich der Breite bei 0,25 μm und hinsichtlich der Dicke bei 0,01 μm bestimmt wurden. Es wurde die Viskosität des Systems mit einem Brookfield- Rotationsviskosimeter bestimmt.

Folgende Werte wurden ermittelt.

Nullversuch	2×10^4 cP
2 % Calciumhydrosilikat	3×10^4 cP
3 % Calciumhydrosilikat	4×10^4 cP
5 % Calciumhydrosilikat	7×10^4 cP

Die angegebenen Prozentwerte beziehen sich auf die Gesamtmenge.

Die Proben wurden über 12 Monate gelagert. Nach diesem Zeitraum war bei dem Nullversuch praktisch unlöslich zementiert. Bei den Proben, die als Zusatzstoff das bandförmige Calciumsilikat enthielten, liess sich der Bodensatz ohne wesentliche mechanische Einwirkung leicht wieder zu einer homogenen Suspension aufrühren.

Beispiel 6: Quarz- und Cristobalitmehle wurden einesteils ohne und anderenteils mit Zusatz von Xonolit in Epoxydharz eingemischt und die Neigung der Suspension zur Sedimentation untersucht. Das Untersuchungsprogramm umfasste den Bereich:

62 bis 20 Gew.-% Füllstoff (Quarz- oder Cristobalitmehl)
38 bis 80 Gew.-% Epoxydharz

Die Xonolit enthaltenden Proben umfassten verschiedene Anteile desselben bis etwa maximal 5 Gew.-% von der Gesamtmenge.

Nach viermonatiger Lagerung war bei den Proben ohne Xonolit der Füllstoff vollständig auf den Boden abgesunken und bildete dort eine feste, nur mit grosser Anstrengung aufzurührende und schon gar nicht

mehr gleichmässig in dem Epoxydharz zu verteilende Masse.

Bei den Proben mit Xonotlit liess sich eventuell gebildeter Bodensatz ohne wesentliche mechanische Einwirkung wieder zu einer gleichmässigen Suspension aufrühren.

Beispiel 7: Aus den in folgender Tabelle angegebenen Bestandteilen wird mittels innigem Rühren eine fliessfähige Mischung hergestellt.

Diese Mischung wird mit Hexahydrophthalsäureanhydrid als Härter und einem Härtingsbeschleuniger (auf Amin-/Alkoholatbasis) in ein Giessharz überführt (Verhältnis von Mischung: Härter: Beschleuniger 100:20:0,5). An dieser Mischung bzw. ausgehärteten Formkörpern werden die in der Tabelle angegebenen Eigenschaften bestimmt.

Tabelle

Gemisch	
Cycloaliphatischer Epoxidester	23,6 Gew.-T.
Quarzmehl (F 600)	23,6 Gew.-T.
Quarzmehl (W 12)	25,7 Gew.-T.
Quarzmehl (W 6)	26,22 Gew.-T.
Farbpasten	0,722 Gew.-T.
Xonotlit	0,12 Gew.-T.
Prüfungen	
Martenswert	103°C
Kriechstromfestigkeit	KA 3 C
Umbruchwert an Stützteil	6487 N
Gelierzzeit nach DIN	2 min. 58 sec.
Gelierzzeit nach Gelnorm	4 min. 46 sec.
Gebrauchsdauer bei 50°C	10 Stunden
Viskositätsverlauf bei 50°C	in 8 Stunden von 1250 auf 3400 mPas
Sedimentation bei 50°C(Harz+Härter)	keine, nach 7 Tagen noch verarbeitbar

Beispiel 8: Herstellung einer festen rieselfähigen Harzkomponente
aus einem Flüssigharz

100 g Hexahydrophthalsäurediglycidylester (Epoxidgehalt: 5,5 bis
6,3 Val/kg)

126 g Feinstquarzmehl

210 g Quarzmehl

12 g synthetisches Calciumsilikat (Xonotlit)

werden bei Raumtemperatur in eine Weissblechbüchse zusammengewogen
und mit einem Flügelrührer bei Raumtemperatur während ca. 1 Minute
bei 1300 RPM vermischt. Dabei bilden sich rieselfähige Krümel von
ca. 2 mm Durchmesser.

Ein Muster dieses trockenen Stoffes wird in einer Glasflasche mit
Schraubdeckel in einem Trockenschrank bei 60°C für 6 Monate gela-
gert. Es tritt kein Zusammenbacken ein.

Durch einfaches Ausschütten kann der gesamte Inhalt entleert wer-
den.

Beispiel 9: Herstellung einer festen rieselfähigen Härterkomponente
aus einem flüssigen Härter

100 g Isomerisiertes Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid mit einer
Viskosität von 50 bis 100 cP bei 25°C

305 g Quarzmehl

140 g Feinstquarzmehl

7,1 g synthetisches Calciumsilikat (Xonotlit)

werden bei Raumtemperatur in eine Weissblechbüchse zusammengewogen
und mit einem Flügelrührer bei Raumtemperatur während ca. 1 Minute
bei 1300 RPM vermischt. Dabei bildet sich ein rieselfähiges Pul-
ver mit 2 bis 4 mm grossen Krümeln.

Ein Muster dieses trockenen Stoffes wird in einer Glasflasche mit Schraubdeckel in einem Trockenschrank bei 60°C für 6 Monate gelagert. Es tritt kein Zusammenbacken ein.

Durch einfaches Ausschütten kann der gesamte Inhalt entleert werden.

Beispiel 10: Herstellung eines trockenen rieselfähigen Beschleunigers aus einem flüssigen Beschleuniger

100 g eines Härtingsbeschleunigers aus Polypropylenglykol 425, das etwa 2 Gew.-% des entsprechenden Natriumalkoholates enthält,
200 g Quarzmehl
160 g Feinstquarzmehl
16 g synthetisches Calciumsilikat (Xonotlit)

werden bei Raumtemperatur in eine Weissblechbüchse zusammengewoben und mit einem Flügelrührer bei Raumtemperatur während ca. 1 Minute bei 1300 RPM vermischt. Dabei bildet sich ein rieselfähiges Pulver.

Ein Muster dieses trockenen Stoffes wird in einer Glasflasche mit Schraubdeckel in einem Trockenschrank bei 60°C für 6 Monate gelagert.

Durch einfaches Ausschütten kann der gesamte Inhalt entleert werden.

Beispiel 11: Herstellung einer rieselfähigen Mischung aus einem flüssigen Epoxidharz und einem flüssigen Beschleuniger

100 g Epoxidharz gemäss Beispiel 8 werden mit 50 g Beschleuniger gemäss Beispiel 10 bei Raumtemperatur in eine Weissblechbüchse zusammengewogen und mittels eines Flügelrührers vermischt. Danach werden

128 g Quarzmehl
106 g Feinstquarzmehl
16 g synthetisches Calciumsilikat (Xonotlit)

dazugewoben und während ca. 1 Minute bei 1300 RPM bei Raumtemperatur vermischt. Es ergibt sich ein pulverförmiges, kleine Krümel enthaltendes Produkt.

Die Mischung ist für etwa 1 Monat lagerbeständig.

Beispiel 12: Herstellung einer rieselfähigen härtbaren Epoxidharzmischung aus flüssigen Reaktanden.

100 g der Mischung gemäss Beispiel 11 und
80 g Phthalsäureanhydrid

werden bei Raumtemperatur in eine Weissblechbüchse zusammengewogen und mit einem Flügelrührer während 1 Minute bei 1300 RPM vermischt.

Dabei bilden sich rieselfähige Krümel von 2 bis 3 mm Durchmesser. Durch einfaches Ausschütten kann der gesamte Inhalt entleert werden.

Diese rieselfähige härtbare Mischung ist für etwa 1 Monat lagerbeständig.

Beispiel 13: Das rieselfähige Epoxidharz gemäss Beispiel 8 wird in eine Weissblechbüchse eingewogen und mit einer Heizplatte unter Rühren auf 100°C erwärmt, dann wird der auf 60°C vorgewärmte Härter und Beschleuniger, wie in den Beispielen 9 bzw. 10 erwähnt, unter Rühren zugegeben. Anschliessend wird das System mit einem Flügelrührer homogenisiert und bei 80°C in Formen vergossen und gehärtet (Viskosität bei 80°C: 7000 bis 10000 mPa s).

Bei einem zweiten Versuch wird, vor der Härterzugabe, die rieselfähige Harzkomponente in einem Trockenschrank auf die gewünschte Temperatur gebracht. Der Mischvorgang bleibt unverändert.

Beispiel 14: Der rieselfähige Härter gemäss Beispiel 9 wird in eine Weissblechbüchse eingewogen und mit einer Heizplatte unter Rühren auf 100°C erwärmt, dann wird ein auf ca. 60°C vorgewärmtes flüssiges Epoxidharz (Epoxidharz auf Bisphenol-A-Basis mit 8,6 Gew.-Teilen Butylenglykoldiglycidyläther, Epoxidgehalt ca. 5,5 Val/kg) und der Beschleuniger (wie in Beispiel 10 erwähnt) unter Rühren zugegeben. Anschliessend wird das System mit einem Flügelrührer homogenisiert und bei 80°C in Formen vergossen und gehärtet (Viskosität bei 80°C: 14000 bis 17000 mPa s).

Gegebenenfalls kann auch hier die rieselfähige Härterkomponente in einem Trockenschrank auf die gewünschte Temperatur gebracht werden.

Beispiel 15: Die gefüllte Harz-Beschleuniger-Mischung gemäss Beispiel 11 wird in eine Weissblechbüchse eingewogen und mit einer Heizplatte unter Rühren auf ca. 100°C erwärmt, dann wird der auf 60°C vorgewärmte Härter Hexahydrophthalsäureanhydrid unter Rühren zugegeben.

Anschliessend wird mit einem Flügelrührer homogenisiert und bei 80°C in Formen vergossen und ausgehärtet.

Beispiel 16: Die erforderliche Menge des rieselfähigen Gemisches gemäss Beispiel 12 wird in eine Weissblechbüchse eingewogen, mit einer Heizplatte unter Rühren aufgeschmolzen und homogenisiert, um dann bei 110°C bis 120°C in Formen vergossen und gehärtet zu werden.

Beispiel 17: Kreidemehl-gefülltes Epoxidharzsystem

100 Gew.-Teile eines aus Bisphenol A und Epichlorhydrin hergestellten Epoxidharzes mit einem Epoxidgehalt von 5,3 Äquivalenten pro kg werden mit 330 Gew.-Teilen Kreidemehl (62,26 % bezogen auf die spätere Gesamtmischung) und 0,5 Gew.-Teilen XONOTLIT VP 633 bis 330 (der Firma Quarzwerke Frechen BRD) in einem Edelstahlbehälter mit einem Turborührer bei 3000 Umdrehungen pro Minute innerhalb 2 Minuten zu einem rieselfähigen nicht staubenden Granulat gemischt. Das Granulat kann in Plastikbeuteln ohne Benetzung der Folienoberfläche gelagert werden.

Zur Herstellung einer giessfähigen Mischung werden 100 Gew.-Teile modifizierter Anhydridhärter in einem Gefäss mit Rührer auf 120°C aufgewärmt und das rieselfähige Granulat rasch zugegeben und danach 0,2 Gew.-Teile eines anionischen Beschleunigers. Die noch heisse Giessharzmischung wird zur Herstellung von Formkörpern in Formen gegossen und ausgehärtet.

Beispiel 18: Flammhemmendes Giessharzsystem mit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

100 Gew.-Teile eines aus Bisphenol A und Epichlorhydrin hergestellten Epoxidharzes mit einem Epoxidgehalt von 5,2 Äquivalenten pro kg werden mit 100 Gew.-Teilen Quarzmehl Sikron, 170 Gew.-Teilen Aluminiumoxidtrihydrat und 0,5 Gew.-Teilen XONOTLIT VP 633 - 330 in einem Edelstahlbehälter mit einem Turborührer bei 3000 Umdrehungen pro Minute innerhalb 2 Minuten in ein rieselfähiges, trockenes, nicht zusammenbackendes Granulat überführt. Diese gefüllte, trockene Harzmischung wird unter Rühren zu 80 Gew.-Teilen eines auf 80°C vorgewärmten modifizierten Anhydridhärters zugegeben und mit 0,2 Gew.-Teilen eines anionischen Beschleunigers aktiviert. Die dabei erhaltene ca. 60°C warme Giessharzmischung kann in Formen ver-

gossen werden. Nach 16 Stunden Aushärtung der Mischung bei 130°C werden flammhemmende Formteile erhalten (UL-V-0).

Patentansprüche:

1. Mischung auf Basis eines flüssigen Stoffes mit einem mineralischen, feinteiligen, suspendierten Füllstoff, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich ein kristallisiertes synthetisches Calciumsilikat verschiedener Hydratationsstufen mit einem hohen Länge-/Breitenverhältnis sowie mit einer Breitenabmessung unter 1 μm enthält.
2. Mischung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein flüssiges polymerisierbares Kunstharz, eine flüssige Reaktionskomponente für einen Kunststoff oder einen flüssigen Kunststoffzusatz enthält.
3. Mischung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Kunstharz ein Epoxidharz, ungesättigtes Polyesterharz, Polyurethanharz, Phenol/Formaldehydharz, Harnstoff- oder Melamin/Formaldehydharz, ölmodifiziertes Alkydharz, Polysilicon oder ungesättigtes Polyimid, die flüssige Reaktionskomponente ein Härter oder ein Monomeres für die Polymerherstellung und der flüssige Kunststoffzusatz ein Polymerisationsbeschleuniger, ein Polymerisationsinitiator, ein Stabilisator gegen den licht- oder wärmeinduzierten Polymerabbau, ein Antioxidants, ein Weichmacher, ein Flammschutzmittel oder ein Verarbeitungshilfsmittel ist.
4. Mischung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie,
 - a) 12,5 bis 90, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-% des flüssigen Stoffes,
 - b) 87,5 bis 10, vorzugsweise 80 bis 10 Gew.-% des Füllstoffes und
 - c) 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Mischung aus a) und b), des synthetischen kristallinen Calciumsilikates enthält.
5. Mischung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mineralische Füllstoff Quarzpulver, Glimmer, Talkum, Asbest, Schiefer-

mehl, Kaolin, Wollastonit, Kreidepulver, Dolomit, Magnesiumcarbonat, Gips, Schwerspat, Aluminiumoxid, Bentone, Kieselsäureaerosol, Lithopone, Titandioxid, Russ, Graphit, Metalloxide, Glaspulver, Glaskugeln, Glasfasern, Zinksulfid, Siliciumcarbid, Cristoballit oder eine Mischung von solchen Füllstoffen ist.

6. Mischung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das kristalline, synthetische Calciumsilikat ein Längen-/Breitenverhältnis im Bereich von 10:1 bis 200:1 aufweist.

7. Mischung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie nadelförmig kristallisiertes Xonotlit ($\text{Ca}_6[(\text{OH})_2/\text{Si}_6\text{O}_{17}]$) oder bandförmig kristallisiertes Calciumsilikat mit einem Längen-/Breitenverhältnis von 100:1 bis 50:1 und Breitenabmessungen unter 1 μm enthält.

8. Mischung gemäss Anspruch 4, welche als flüssigen Stoff ein härterfreies Epoxidharz sowie ein kristallines Calciumsilikat gemäss Anspruch 7 enthält.

9. Mischung gemäss Anspruch 4, die fest und rieselfähig ist und die,
a) 55 bis 10 Gew.-% eines flüssigen polymerisierbaren Kunstharzes, einer flüssigen Reaktionskomponente für einen Kunststoff oder eines flüssigen Kunststoffzusatzes,
b) 45 bis 90 Gew.-% eines mineralischen Füllstoffes und
c) 0,5 bis 10 , vorzugsweise 1,2 bis 10 Gew.-% des synthetischen kristallinen Calciumsilikates mithält.

10. Mischung gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a) zu 35 bis 15 Gew.-% und die Komponente b) zu 65 bis 85 Gew.-% enthalten ist.

11. Mischung gemäss Anspruch 9, welche fest, rieselfähig und härt-

bar ist, worin die flüssigen Reaktionskomponenten ein Epoxidharz und ein Härter hierfür sind und gegebenenfalls als Kunststoffzusatz ein Härtingsbeschleuniger zugegen ist, oder eine dieser Reaktionskomponenten in Kombination mit einem feinteiligen festen Härter bzw. Epoxidharz enthalten ist.

12. Mischung gemäss Anspruch 9, welche als Calciumsilikat kristallines, synthetisches Xonotlit der Formel $[\text{Ca}_6(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ enthält.

13. Verwendung von kristallinem synthetischem Calciumsilikat verschiedener Hydratationsstufen, das ein hohes Längen-/Breitenverhältnis und Breitenabmessungen unter $1\text{ }\mu\text{m}$ aufweist, als sedimentationsverhinderndes Mittel oder zur Herstellung von rieselfähigen festen Mischungen aus mit mineralischen Füllstoffen versehenen flüssigen polymerisierbaren Kunstharzen, flüssigen Reaktionskomponenten für einen Kunststoff oder flüssigen Kunststoffzusätzen.